

③

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-260423
(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/02
// H01M 10/40

(21)Application number : 11-066658 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 12.03.1999 (72)Inventor : YANASE SATOSHI
SHIMIZU HIROYUKI

(54) ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode and a nonaqueous secondary battery, capable of maintaining a high electric capacity and stability in a high temperature and realizing excellent output characteristics.

SOLUTION: In this electrode, a mixture of an active material of a lithium composite oxide containing manganese and an active material of a lithium composite oxide containing nickel is formed on a collector, and the maximum particle diameter of the active material is set for not more than 8 micron, its average particle diameter is set for more than 3 micron and the thickness of the active material layer is set from 10 to 30 micron.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-260423

(P2000-260423A)

(43)公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 4/02

識別記号

// H 01 M 10/40

F I
H 01 M 4/02

10/40

テマコト⁷ (参考)
C 5 H 0 1 4
B 5 H 0 2 9

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-66658

(22)出願日 平成11年3月12日 (1999.3.12)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 柳瀬 聰

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 清水 裕之

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

Fターム(参考) 5H014 AA02 AA04 EE10 HH06
5H029 AJ02 AJ03 AK03 AK19 AL03
AL07 AL08 AL12 AL19 AM03
AM04 AM05 AM07 DJ07 DJ16
HJ01 HJ05

(54)【発明の名称】 電極

(57)【要約】

【課題】 高い電気容量と高温時の安定性を維持し、良好な出力特性が実現出来る電極および非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 マンガンを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質とニッケルを含むリチウム複合酸化物からなる活物質の混合体が集電体上に形成された電極であつて、活物質の最大粒径を8ミクロン以下、かつ平均粒径を3ミクロン以下、集電体上に積層された活物質層の厚みを10~30ミクロンとするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】マンガンを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質とニッケルを含むリチウム複合酸化物からなる活物質の混合体が集電体上に形成された電極であつて、該活物質の最大粒径が8ミクロン以下、かつ平均粒径が3ミクロン以下であり、集電体上に形成された活物質層の厚みが10～30ミクロンであることを特徴とする電極。

【請求項2】正極、負極、非水電解液からなる非水系二次電池において、該正極はマンガンを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質とニッケルを含むリチウム複合酸化物からなる活物質の混合体が集電体上に形成され、該活物質の最大粒径が8ミクロン以下、かつ平均粒径が3ミクロン以下であり、集電体上に形成された活物質層の厚みが10～30ミクロンであることを特徴とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、良好な出力特性を示すリチウムイオン二次電池用の電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子携帯機器の発達に伴ない、その駆動源となる電池の発達には著しいものがある。その中でもリチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を有することから特に注目を集めている。現在、一般的に市販されているリチウムイオン二次電池は、負極活物質には炭素素材、アモルファス合金、アモルファス金属酸化物などの可逆的にリチウム吸蔵放出が可能な物質を、正極活物質にはコバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属を含むリチウム複合酸化物を用い、両極間にリチウムイオンが移動する事によって充放電を行う機構をとる。両極に使われる活物質はエネルギー密度が高いため電池の小型化、軽量化が可能となる。このためリチウムイオン二次電池は、小型化、軽量化が望まれるカメラ一体型VTRあるいは携帯電話等の携帯機器に多く使用されるようになってきている。

【0003】さらに最近は、リチウムイオン二次電池を、携帯機器だけでなく、中型、大型の電源装置に用いようとする試みがある。中型、大型の電源装置は、電気自動車や電気モーター併用自転車の駆動モーター用電源、家庭用のエネルギー備蓄装置であるロードレバーラー、通信機器やOA機器を大量に扱う事業所等のバックアップ電源、電力を大量に消費する研究所、製造所の自家発電機に付帯した電力貯蔵装置などその応用範囲は広い。

【0004】このためリチウムイオン二次電池の性能に対する要求は年々向上しており、とりわけ電池容量、高温での使用時の安定性、低温での使用時の安定性、安全性、出力特性についての要求が高まっている。このうち

電池の安全性については、特に高い信頼性が求められる。これに対応するために、近年、マンガンを含んだリチウム複合酸化物よりなる活物質を正極に用いた電池が注目されている。

【0005】マンガンを含んだリチウム複合酸化物は、充電状態で更にリチウムを放出する挙動、いわゆる過充電現象を起こさないため、コバルトやニッケルのリチウム複合酸化物と比較して電池の正極活物質として安全性が高い。しかしながらマンガンを含んだリチウム複合酸化物は、電池を高温にした際、電池電圧の低下や容量低下を起こすことが知られており問題視されてきた。この問題に対しては、化学量論組成のマンガン酸リチウムの結晶構造におけるマンガンサイトをリチウムで置換して高温使用時の安定性を向上させたる方法(例えば特開平5-205744号公報)、同じくマンガンサイトをアルミニウム、ニッケル、コバルト、鉄、バナジウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、リチウムなどの他金属元素で置換して高温使用時の安定性を向上させる方法(例えば特開平3-219571号公報)、あるいはそれらの結晶構造の酸素サイトをフッ素などのハロゲン元素で置換し、高温使用時の安定性を向上させる方法(例えば特開平7-37617号公報および特開平7-254403号公報)が報告されている。これらの処理は活物質結晶内の原子の結びつきを強め、高温時の結晶の安定性を高めると考えられている。

【0006】しかしながら、これらの処理は正極の電気容量を低下させるため、他元素の添加・置換量には実用的な限界が存在する。この問題については、マンガンを含んだ複合リチウム酸化物に、電気容量の大きいニッケルのリチウム複合酸化物を電池の安全性を損なわない程度に混合して正極活物質として用いるという試みが報告されている(例えば特開平10-112318号公報)。この方法を採用する事によって電池の電気容量が増大とともに、電池の高温使用時の安定性が増し、実用上好ましい結果となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法によって得られる電極は、電気容量が大きく、高温使用時の安定性は高いものの、大電流を流した際の出力特性には問題を残していた。すなわち、充放電時に流れる電流値が大きくなるほど、電池の電気容量が低下するという現象がみられるのである。これは短時間に大きな電力を消費する電気自動車用のバッテリーや電気モーター併用自転車の駆動モーター用電源として使用する際に、十分な動力を得られないことを意味する。またこのような傾向は電池を使用する温度が低いほど顕著となることから、寒冷地においては深刻な問題となり、これを解決するための有効な方法の開発が望まれている。

【0008】そこで、本発明は高い電気容量と高温時の安定性を維持し、良好な出力特性を発現できる正極およびそれを用いた非水系二次電池を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決すべく、検討を重ね、次のような方法によれば、電気容量と高温時の安定性を維持したまま、良好な出力特性を発現できる正極を得ることが可能であることを見出した。すなわち本発明は、マンガンを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質とニッケルを含むリチウム複合酸化物からなる活物質の混合体が集電体上に形成された電極であって、該活物質の最大粒径が8ミクロン以下、かつ平均粒径が3ミクロン以下であり、集電体上に形成された活物質層の厚みが10～30ミクロンであることを特徴とする電極である。また本発明は正極、負極、非水電解液からなる非水系二次電池において、該正極はマンガンを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質とニッケルを含むリチウム複合酸化物からなる活物質の混合体が集電体上に形成され、該活物質の最大粒径が8ミクロン以下、かつ平均粒径が3ミクロン以下であり、集電体上に形成された活物質層の厚みが10～30ミクロンであることを特徴とする非水系二次電池である。

【0010】本発明者らは、マンガンを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質とニッケルを含むリチウム複合酸化物からなる活物質の混合体よりなる正極において、上記の問題点を解決するには、正極活物質の粒径と正極の活物質層の厚みに注目し、それらを最適化する事によって、電気容量と高温時の安定性を維持したまま、良好な出力特性を発現できることを見出した。

【0011】本発明において、マンガンを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質とは、化学量論組成のマンガン酸リチウム、またはマンガン酸リチウムの結晶構造におけるマンガン占有サイトの一部をアルミニウム、ニッケル、コバルト、鉄、バナジウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、リチウムなどの他金属元素で置換し、高温使用時の安定性を向上させたもの、あるいはそれらの結晶構造の酸素占有サイトをフッ素などのハロゲン元素で置換し、高温使用時の安定性を向上させたものを指し、以下の一般式 $Li_1+AMn_2-BMo_4-DX_0$ (ここで $0 \leq A \leq 0.2$, $B=A+C$, $0 \leq C \leq 0.2$, $0 \leq D \leq 0.05$, Mはアルミニウム、ニッケル、コバルト、鉄、バナジウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、リチウムの中から選ばれる少なくとも一種の元素、Dはハロゲン元素)で示される。

【0012】本発明において、ニッケルを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質とは、化学量論組成のニッケル酸リチウム、またはニッケル酸リチウムの結晶構造中に、アルミニウム、ニッケル、コバルト、鉄、バナジウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、リチウムなどの他金属元素を添加し、高温使用時の安定性を向上させたものを指し、以下の一般式 $Li_1+ANi_1-BMo_2$ (ここで $0 \leq A \leq 0.03$, $B=A+C$, $0 \leq C \leq 0.2$, Mはアルミニウム、コバルト、鉄、バナジウム、マグネシウム、ストロシチウ

ム、ホウ素、ナトリウム、カリウム、リチウムの中から選ばれる少なくとも一種の元素)で示される。

【0013】また本発明において、上記二種の活物質の混合体とは、粉体状の活物質が物理的に混合されている状態を指す。この時、混合の状態は出来るだけ均一に混合することが好ましく、そのためには粉体状の両活物質を高速ミキサーの中で一度混合しておいてから、電極作製用のスラリーとする方法が推奨される。また混合の重量比は、正極として用いた際の安全性を維持しながら、十分な電気容量が維持される範囲として、活物質全重量のうちニッケルを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質が20～60重量%、好ましくは30～50重量%の範囲で混合されていることが推奨される。

【0014】本発明では、これらの混合された活物質の粒径が、最大粒径で8ミクロン以下、かつ平均粒径が3ミクロン以下であることを特徴とする。このような特徴を有する活物質による正極を用いた電池は、大電流で充放電を行った際にも、良好な出力特性を維持することができる。活物質の最大粒径が8ミクロンを超える場合、または活物質の平均粒径が3ミクロンを超える場合は、大電流で充放電を行った際に十分な出力特性を示さなくなり、高出力を要求される電気自動車用のバッテリーや電気モーター併用自転車の駆動モーター用電源として使用する際に問題が生じる。ここで活物質の粒径は、市販の乾式レーザー式粒度分布計によって測定される数値である。例えば株式会社日本レーザー製レーザー回折式粒度分布測定装置HEROS&RODOSで測定する場合、解析モード:フラウンホーファーHRLDによって測定され、平均粒径はD50、最大粒径はD90の数値を指す。またこれらの粒径を持った活物質は、公知の方法で活物質を得た後、粉碎、分級工程を経て得ることができる。

【0015】この活物質は集電体上に形成され電極となる。ここで集電体とは導電性を有する基材を指し、アルミニ箔が好適である。この時通常は、活物質単独では十分な導電性を示さないため、導電補助剤としてグラファイト、コークス、アセチレンブラック等のカーボン系素材が、また活物質同士の接着性を高めるためのバインダーとしてポリフッ化ビニリデンなどの高分子素材が混合された状態で集電体上に形成される。

【0016】活物質を導電補助剤、バインダーとともに集電体上に形成する方法としては、これらを適当な濃度で溶剤に溶解しスラリー状の塗液とし、コーティング用いて集電体上に連続的に塗布してから乾燥工程を経て溶剤を除去する方法が推奨される。この時、塗液中の固形分濃度を変化させ塗液の粘度をコントロールするとともにコーティングの塗液の押し出し口のクリアランスを変化させることにより、集電体上に形成させる活物質層の厚みを調整することが出来る。

【0017】本発明におけるもう一つの特徴は、集電体上に積層された活物質層の厚みを10～30ミクロンとする

ことである。ここで活物質層の厚みとは、活物質に導電補助剤、バインダーを含んだ層の厚みを指す。この厚みは市販の厚味計で測定することも出来るが、活物質層にテンションのかからない状態でスケールの付属した光学顕微鏡または電子顕微鏡を用いて測定するのがより精密である。この時、厚みの値は電極 5cm^2 あたり均等に10点の測定を行い、その平均値とする。活物質層の厚みが30ミクロンを超えると、活物質層内において、電極に垂直な方向に対するリチウムの拡散抵抗が大きくなり、高い出力特性を発現出来なくなり、電気自動車用のバッテリーや電気モーター併用自転車の駆動モーター用電源として使用する際に問題が生じる。また10ミクロンより小さい厚みとした場合には、活物質を均一な厚みで積層させるのが困難になり、結果として容量低下やサイクル特性低下など電池特性に問題が生じる。活物質層の厚みを本発明による範囲に調整する事によって、大電流で充放電する場合にも、良好な出力特性を発現しうるのである。

【0018】本発明による電極を正極とし、負極にリチウムの吸収と放出が可能な活物質を用いた電極を用い、電解液としてリチウム塩を溶解した非水系電解液を用いることによって出力特性の良好なリチウムイオン二次電池を実現することができる。ここでリチウムイオンの吸収放出が可能な負極材料としては、リチウム金属、リチウム合金、炭素材料、金属酸化物、金属窒化物、金属間化合物などがあげられる。特に炭素材料としては、コーカス、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素などが好適である。

【0019】リチウムイオン伝導性の非水電解液は、リチウム塩を溶媒に溶解したものが用いられる。ここでリチウム塩としては、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄あるいはこれらの混合物などが用いられる。溶媒としては前記リチウム塩を溶解する有機溶媒や無機溶媒を用いることができ、特に好適には、エチレンカーボネート、ブロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ガンマブチルラクトン、などの溶媒を単独で、または混合して用いることが推奨される。溶媒に溶解される電解質の濃度は0.5~2.0モル/リットルが適当な範囲である。

【0020】またこのようなりチウムイオン二次電池には、正極と負極の短絡防止のためセパレーターを設けることが出来る。セパレーターの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース等の高分子多孔質素材やセラミック膜等の無機多孔質素材などが好適である。また本発明において、リチウムイオン二次電池の電池形態は特に限定されず、円筒型、角形、薄角型、カード型、コイン型、シート型などいかなる形態にも適用可能である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさら

に詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0022】

【実施例1】マンガン酸リチウム(Li_{1.1}Mn_{1.9}O_{4.0})60重量部、ニッケル酸リチウム(LiNi_{0.95}Co_{0.05}O₂)40重量部、グラファイト5重量部、アセチレンブラック2重量部、ポリフッ化ビニリデン4重量部を混合し、N-メチルピロリドンに固体分濃度が50重量%となるように溶解しスラリー状とした。ここで用いたマンガン酸リチウムは、平均粒径2.7ミクロン、最大粒径7.5ミクロンであり、ニッケル酸リチウムは平均粒径2.9ミクロン、最大粒径7.0ミクロンであった(株式会社日本レーザー製レーザー回折式粒度分布測定装置の測定)。これをアルミ箔集電体に塗工用アクリレートを用いて、集電体上に積層された活物質層の厚みが15ミクロンとなるよう調整しながら塗布した後、乾燥して正極とした。この正極にリチウム金属の負極、参照極を組み合わせ、電解液(電解質は1モル/リットルのLiPF₆、溶媒はエチレンカーボネート、メチルエチルカーボネートの体積比で1:1の混合液)とともに3極式の評価セルを組み立てた。この評価用セルを25°C、1mAで4.2ボルトまで1時間かけて充電したところ、正極の活物質重量(グラム)あたり135mA·hの充電容量を示した。次にこのセルを1mAで3.0ボルトまで放電し、再び3mAで4.2ボルトまで1時間かけて充電したところ、正極の活物質重量(グラム)あたり107mA·hの充電容量を示した。ここで出力維持率(%)=(3mA充電時の充電容量/1mA充電時の充電容量)×100は79%であり、良好な出力特性を示した。

【0023】

【実施例2】マンガン酸リチウムに、平均粒径1.9ミクロン、最大粒径5.4ミクロン、ニッケル酸リチウムに平均粒径2.9ミクロン、最大粒径5.6ミクロンの活物質を用いる以外は、実施例1と同様に正極を作製し、出力特性を評価した。1mAでの充電容量140mA·h、3mAでの充電容量119mA·h、出力維持率は85%であり、良好な出力特性を示した。

【0024】

【実施例3】集電体上に積層された活物質層の厚みを30ミクロンとする以外は、実施例1と同様に正極を作製し、出力特性を評価した。1mAでの充電容量132mA·h、3mAでの充電容量98mA·h、出力維持率は74%であり、良好な出力特性を示した。

【0025】

【実施例4】集電体上に積層された活物質層の厚みを10ミクロンとする以外は、実施例1と同様に正極を作製し、出力特性を評価した。1mAでの充電容量128mA·h、3mAでの充電容量115mA·h、出力維持率は90%であり、良好な出力特性を示した。

【0026】

【実施例5】充電時の温度を7°Cとする以外は、実施例

1と同様に正極を作製し、出力特性を評価した。1mAでの充電容量126mA·h、3mAでの充電容量89mA·h、出力維持率は71%であり、低温時でも良好な出力特性を示した。

【0027】

【比較例1】マンガン酸リチウムに、平均粒径4.0ミクロン、最大粒径8.0ミクロン、ニッケル酸リチウムに平均粒径3.5ミクロン、最大粒径9.2ミクロンの活物質を用いる以外は、実施例1と同様に正極を作製し、出力特性を評価した。1mAでの充電容量140mA·h、3mAでの充電容量68mA·h、出力維持率は49%であり、粒径の大きい活物質を用いることにより出力特性は低下した。

【0028】

【比較例2】集電体上に積層された活物質層の厚みを35

ミクロンとする以外は、実施例1と同様に正極を作製し、出力特性を評価した。1mAでの充電容量135mA·h、3mAでの充電容量76mA·h、出力維持率は56%であり、活物質層の厚みを大きくすることにより出力特性は低下した。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、マンガンを含むリチウム複合酸化物よりなる活物質とニッケルを含むリチウム複合酸化物からなる活物質の混合体が集電体上に形成された電極であって、活物質の最大粒径を8ミクロン以下、かつ平均粒径を3ミクロン以下、集電体上に積層された活物質層の厚みを10~30ミクロンとすることにより、非水系二次電池として高い電気容量と高温時の安定性を維持し、良好な出力特性が実現出来る。